

PCT/JP2004/013017

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.09.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 6 7 1 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 2 6 7 1 1]

出 願 人 株式会社カネカ
Applicant(s):

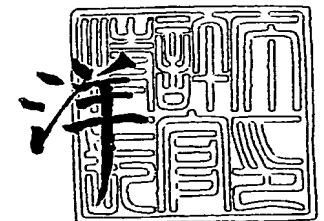
RECEIVED	
21 OCT 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 TKS-5117
【提出日】 平成15年 9月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8
 【氏名】 古川 龍二
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8
 【氏名】 上野 雅邦
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8
 【氏名】 山口 克己
【特許出願人】
 【識別番号】 000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ゴム重合体粒子 (A) の水性ラテックスを、水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) と混合して得られる混合物 (C) に対して、水 (D) を接触させて、ゴム重合体粒子 (A) を有機溶媒 (B) 中に含有する凝集体 (F) を水相 (E) 中に生成させた後、凝集体 (F) を単離することを特徴とする、精製されたゴム状重合体粒子の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の製造方法で得られた凝集体 (F) を脱水、乾燥して得ることを特徴とするゴム状重合体粒子の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の製造方法で得られた凝集体 (F) に水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) を添加し、ゴム状重合体粒子 (A) が有機溶媒 (B) 中に分散した分散体 (G) を得ることを特徴とする、ゴム状重合体粒子 (A) および有機溶媒 (B) を含む分散体 (G) の製造方法。

【請求項 4】

反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム状重合体粒子 (A) を分散した樹脂組成物の製造方法であって、請求項 3 に記載の製造方法で得られた分散体 (G) と有機化合物 (H) と混合し、揮発性成分を留去することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム状重合体粒子 (A) を分散した樹脂組成物の製造方法であって、請求項 1 に記載の製造方法で得られた凝集体 (F) と有機化合物 (H) と混合し、揮発性成分を留去することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の樹脂組成物の製造方法において、反応性基を有する重合性有機化合物 (H) がエポキシ樹脂であることを特徴とする、樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】

水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) の 20℃における水の溶解度が 5～40 重量%であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

ゴム重合体粒子 (A) の水性ラテックスおよび水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) を混合して得られる混合物 (C) に対して接触させる水 (D) の量が、有機溶媒 (B) 100 重量部に対し 40 重量部～350 重量部であることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

凝集体 (F) 中に含まれる水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) の比率が、凝集体 (F) 全体の重量に対して 30 重量%以上であることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

ゴム状重合体粒子 (A) が、少なくとも 1 層以上の架橋されたゴム状重合体層を含む 2 層以上の多層構造を有する重合体であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】

ゴム状重合体粒子 (A) が、ジエン系単量体および (メタ) アクリル酸エステル単量体から選ばれる少なくとも 1 種の単量体 50 重量%以上、および他の共重合可能なビニル単量体 50 重量%未満から構成されるゴム弾性体、ポリシロキサンゴム系弾性体、またはこれらの混合物からなるゴム粒子コア (A-1) 40～95 重量%の存在下に、(メタ) アクリル酸エステル、芳香族ビニル、シアン化ビニル、不飽和酸誘導体、(メタ) アクリルアミド誘導体、マレイミド誘導体から選ばれる少なくとも 1 種のビニル重合性単量体からなるシェル層 (A-2) 5～60 重量%を重合して得られるグラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】

ゴム状重合体粒子 (A) のシェル層 (A-1) が、1 分子中にビニル重合性基に加え、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、炭素-炭素 2 重結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の反応性官能基を有するモノマーを含有することを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の製造方法により得られる、ゴム状重合体粒子 (A)、有機溶媒 (B) および水 (D) よりなる凝集体 (F)。

【請求項 14】

請求項 1 または 2 に記載の製造方法により得られる重合体粒子。

【請求項 15】

請求項 3 に記載の製造方法により得られる、ゴム状重合体粒子 (A)、有機溶媒 (B) および水 (D) よりなる分散体 (G)。

【請求項 16】

請求項 4～12 のいずれかに記載の製造方法により得られる樹脂組成物。

【請求項 17】

請求項 6～12 のいずれかに記載の製造方法により得られるエポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化成形物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ゴム状重合体の製造方法およびこれを用いた樹脂組成物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム状重合体粒子の水性ラテックスより、精製されたゴム状重合体粒子を製造する方法、ならびに精製されたゴム状重合体粒子を有機溶媒に再分散した分散体を製造する方法に関する。さらに、本発明は、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂に、ゴム弾性体等のゴム重合体粒子が均一に分散し、かつ不純物が従来より大幅に低減された樹脂組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ゴム状重合体粒子の水性ラテックスからゴム状重合体を製造する場合、様々な方法により凝集体を得て、凝集体を脱水、乾燥してゴム状重合体を得る方法が実施されている。

【0003】

凝集体を得る方法には、

- (1) 無機電解質または酸を凝固剤として添加する方法、
- (2) 高分子凝集剤を添加する方法、
- (3) 有機溶媒を直接ラテックスと接触させる方法、
- (4) ラテックスを加熱、または凍結させる方法、
- (5) 機械的な剪断力を与える方法、

または、これらを適宜組み合わせた方法が提案されている。

【0004】

この際、得られた凝集体より、重合体由来の乳化剤や電解質、さらには凝固剤として使用した無機電解質などの不純物を除去する方策としては、凝集体を水と接触させる方法が広く行われている。しかしながら、これらの不純物を除去するために大量の水を必要とするのみならず、充分に不純物を除去できないのが現状である。また、有機溶媒により洗浄する方法も行われている。

【0005】

一方、反応性基を有する重合性有機化合物の硬化物、例えばエポキシ樹脂の硬化物は、寸法安定性、機械的強度、電気的絶縁特性、耐熱性、耐水性、耐薬品性などの多くの点で優れている。しかしながら、エポキシ樹脂の硬化物は破壊靱性が小さく、非常に脆性的な性質を示すことがあり、広い範囲の用途においてこのような性質が問題となることが多い。

【0006】

これらの問題を解決するための手法の一つとして、エポキシ樹脂中にゴム成分を配合することが、従来より試みられている。その中でも、乳化重合、分散重合、懸濁重合に代表される水媒体中の重合方法などを用いて予め粒子状に調製したゴム状重合体を配合する方法は、例えば、エポキシ樹脂に対して非架橋の不定形ゴム成分を溶解混合した後、硬化過程において相分離を生じさせることで、エポキシ樹脂硬化物連続相にゴム成分の分散相を生成させる様な方法と比較して、原理上、配合硬化条件による分散状態の変動を生じにくいこと、ゴム成分を予め架橋しておくことでエポキシ樹脂硬化物連続相へのゴム成分の混入がなく、耐熱性や剛性の低下が少ないことなどの種々の利点が考えられることから、以下に示すような各種の製造方法が提案されている。

(6) ノニオン乳化剤等を用いた乳化重合で作成された部分架橋ゴム状ランダム共重合体粒子を乳化剤の曇点以上に加熱して凝固させた後に、必要に応じて凝固体を水洗し、エポキシ樹脂と混合する方法（例えば、特許文献1～3参照）

(7) ゴム状重合体ラテックスとエポキシ樹脂を混合した後、水分を留去して混合物を得る方法（例えば、特許文献4参照）

(8) ゴム状重合体ラテックスを有機溶剤の存在下、エポキシ樹脂に混合して混合物を得

る方法（例えば、特許文献5参照）

上記（6）の方法では、無機電解質を中心とした凝固剤の使用により凝集体を得る方法であるので、乳化剤などの不純物は凝集の際に重合体に付着するかまたは凝集した重合体内部に閉じこめられるなどして、大量の水を使用する割には不純物を十分に除去できていないのが現状である。さらに、加熱による凝固を含め、凝固によりゴム状重合体粒子同士が強固に固着しているために、エポキシ樹脂に混合する際、相当の機械的剪断力による粉碎や分散操作を必要とし、かつ多量のエネルギーを使用する割にはエポキシ樹脂中にゴム状重合体粒子を均一に分散させることは困難であることが多い。

【0007】

上記（7）の方法では、重合体由来の乳化剤や電解質などの不純物がそのまま残存するうえ、エポキシ樹脂が水に難溶性であるため、相当の機械的剪断力を駆使してもなお未混合部分があり、この未混合部分で凝集体の塊状物が発生する。

【0008】

上記（8）の方法では、凝固操作を伴わないのでゴム状重合体が均一に分散したエポキシ樹脂組成物を得やすいが、ゴム状重合体ラテックスとエポキシ樹脂を混合するに当たり、有機溶剤と共に系中（混合物中）に存在する多量の水分（有機溶剤が溶解可能な水分量以上の水分）を分離、あるいは留去する必要があるが、有機溶剤層と水層の分離には例えば一昼夜等の、多大な時間を要するか、あるいは有機溶剤層と水層が安定な乳化懸濁状態を形成するために実質的には分離が困難となる。また水分を留去する場合には、多量のエネルギーを必要とする上、通常ゴム状重合体ラテックスの製造に使用する乳化剤、副原料等の水溶性不純物が組成物中に残留してしまい、品質的にも劣るものとなる。このため、分離、留去のいずれの方法にしても水分の除去が煩雑であり、工業的に好ましいとはいえない。

【特許文献1】特許第1708498号公報

【特許文献2】特許第2751071号公報

【特許文献3】特開平5-295237号公報

【特許文献4】特開平6-107910号公報

【特許文献5】米国特許第4,778,851号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、ゴム状重合体粒子の水性ラテックスより、精製されたゴム状重合体粒子を製造する方法として、水性ラテックスの状態で得たゴム状重合体粒子を有機溶剤の存在下に凝固剤を用いずに緩凝集体を得るとともに、不純物を水相側に排出させる効率的な製造法を提供することにある。さらに、該緩凝集体を前記有機溶媒に再度分散させた後、重合性を有する有機化合物と混合することにより、重合性を有する有機化合物中にゴム状重合体粒子を均一に混合分散でき、重合体粒子由来の乳化剤や電解質などの不純物除去を大幅に低減した組成物を簡便かつ効率的に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

即ち、本発明は、

ゴム重合体粒子（A）の水性ラテックスを、水に対し部分溶解性を示す有機溶媒（B）と混合して得られる混合物（C）に対して、水（D）を接触させて、ゴム重合体粒子（A）を有機溶媒（B）中に含有する凝集体（F）を水相（E）中に生成させた後、凝集体（F）を単離することを特徴とする、精製されたゴム状重合体粒子の製造方法（請求項1）

、請求項1に記載の製造方法で得られた凝集体（F）を脱水、乾燥して得ることを特徴とするゴム状重合体粒子の製造方法（請求項2）、

請求項1に記載の製造方法で得られた凝集体（F）に水に対し部分溶解性を示す有機溶媒（B）を添加し、ゴム状重合体粒子（A）が有機溶媒（B）中に分散した分散体（G）を

得ることを特徴とする、ゴム状重合体粒子 (A) および有機溶媒 (B) を含む分散体 (G) の製造方法 (請求項 3)、

反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム状重合体粒子 (A) を分散した樹脂組成物の製造方法であって、請求項 3 に記載の製造方法で得られた分散体 (G) と有機化合物 (H) と混合し、揮発性成分を留去することを特徴とする樹脂組成物の製造方法 (請求項 4)、

反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム状重合体粒子 (A) を分散した樹脂組成物の製造方法であって、請求項 1 に記載の製造方法で得られた凝集体 (F) と有機化合物 (H) と混合し、揮発性成分を留去することを特徴とする樹脂組成物の製造方法 (請求項 5)、

請求項 4 または 5 に記載の樹脂組成物の製造方法において、反応性基を有する重合性有機化合物 (H) がエポキシ樹脂であることを特徴とする、樹脂組成物の製造方法 (請求項 6)、

水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) の 20℃における水の溶解度が 5～40 重量%であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の製造方法 (請求項 7)、

ゴム重合体粒子 (A) の水性ラテックスおよび水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) を混合して得られる混合物 (C) に対して接触させる水 (D) の量が、有機溶媒 (B) 100 重量部に対し 40 重量部～350 重量部であることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれかに記載の製造方法 (請求項 8)、

凝集体 (F) 中に含まれる水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) の比率が、凝集体 (F) 全体の重量に対して 30 重量%以上であることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれかに記載の製造方法 (請求項 9)、

ゴム状重合体粒子 (A) が、少なくとも 1 層以上の架橋されたゴム状重合体層を含む 2 層以上の多層構造を有する重合体であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の製造方法 (請求項 10)、

ゴム状重合体粒子 (A) が、ジエン系単量体および (メタ) アクリル酸エステル単量体から選ばれる少なくとも 1 種の単量体 50 重量%以上、および他の共重合可能なビニル単量体 50 重量%未満から構成されるゴム弾性体、ポリシロキサンゴム系弾性体、またはこれらの混合物からなるゴム粒子コア (A-1) 40～95 重量%の存在下に、(メタ) アクリル酸エステル、芳香族ビニル、シアン化ビニル、不飽和酸誘導体、(メタ) アクリルアミド誘導体、マレイミド誘導体から選ばれる少なくとも 1 種のビニル重合性単量体からなるシェル層 (A-2) 5～60 重量%を重合して得られるグラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の製造方法 (請求項 11)、

ゴム状重合体粒子 (A) のシェル層 (A-1) が、1 分子中にビニル重合性基に加え、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、炭素-炭素 2 重結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の反応性官能基を有するモノマーを含有することを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の製造方法 (請求項 12)、

請求項 1 に記載の製造方法により得られる、ゴム状重合体粒子 (A)、有機溶媒 (B) および水 (D) よりなる凝集体 (F) (請求項 13)、

請求項 1 または 2 に記載の製造方法により得られる重合体粒子 (請求項 14)、

請求項 3 に記載の製造方法により得られる、ゴム状重合体粒子 (A)、有機溶媒 (B) および水 (D) よりなる分散体 (G) (請求項 15)、

請求項 4～12 のいずれかに記載の製造方法により得られる樹脂組成物 (請求項 16)、

請求項 6～12 のいずれかに記載の製造方法により得られるエポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化成形物 (請求項 17)

に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の製造方法を用いることにより、水性ラテックスの状態で得た重合体粒子を有機溶剤の存在下に凝固剤を用いずに緩凝集体を得て、不純物を効率的に水相側に排出させる

という簡便な方法で精製されたゴム状重合体粒子を製造できる。また、得られた緩凝集体は可逆性を有しているため、有機溶媒に再分散させた後、重合性有機化合物と混合することで、ゴム状重合体粒子を重合性有機化合物中に均一に混合分散できる。すなわち、重合体粒子由来の乳化剤や電解質などの不純物を大幅に低減した樹脂組成物を簡便かつ効率的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明では、まず、ゴム状重合体粒子（A）の水性ラテックスを、水と部分溶解性を示す有機溶媒（B）と混合する。

【0013】

本発明で好ましく用いるゴム状重合体粒子（A）は、コアシェル型ポリマーと称されるエラストマーまたはゴム状のポリマーを主成分とするポリマーからなるゴム粒子コア（A-1）と、これにグラフト重合されたポリマー成分からなるシェル層（A-2）より構成されるポリマーである。シェル層（A-2）は、グラフト成分を構成するモノマーをコア成分にグラフト重合することでゴム粒子コア（A-1）の表面の一部もしくは全体を覆う。

【0014】

ゴム粒子コア（A-1）を構成するポリマーは架橋されており、ゴム粒子コア（A-1）を構成するポリマーは適切な溶媒に対して膨潤しうるが、実質的には溶解しない。ゴム粒子コア（A-1）はエポキシ樹脂に不溶である。ゴム粒子コア（A-1）のゲル分は60重量%以上、好ましくは80重量%以上であり、より好ましくは90重量%以上で、更に好ましくは95重量%以上である。ゴム粒子コア（A-1）を構成するポリマーはガラス転移温度（ T_g ）が0℃以下、好ましくは-10℃以下である。

【0015】

ゴム粒子コア（A-1）を構成するポリマーは、ジエン系単量体（共役ジエン系単量体）および（メタ）アクリル酸エステル系単量体からなる群より選ばれる一つ以上の単量体を50重量%以上、および他の共重合可能なビニル単量体50重量%未満から構成されるゴム弾性体、ポリシロキサンゴム、またはこれらを併用することが好ましい。

【0016】

前記ゴム弾性体を構成する共役ジエン系モノマーとしては、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン等を挙げることができるが、ブタジエンが特に好ましい。（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては、例えばブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレートなどが挙げられるが、ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートが特に好ましい。これらは1種類あるいは組み合わせて使用できる。

【0017】

共役ジエン系単量体および（メタ）アクリル酸エステル系単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体の使用量は、コア部全体の重量に対して好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。50重量%未満の場合には、反応性基を有する有機化合物（B）の硬化物、例えばエポキシ樹脂に対して靱性を付与する能力が低下する傾向にある。

【0018】

さらに、前記ゴム弾性体は、共役ジエン系単量体または（メタ）アクリル酸エステル系単量体の他に、これらと共重合可能なビニル単量体との共重合体であってもよい。共役ジエン系単量体または（メタ）アクリル酸エステル系単量体と共重合可能なモノマーとしては、芳香族ビニル系モノマー、シアン化ビニル系モノマーからなる群より選ばれるモノマーが例示できる。芳香族ビニル系モノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、シアン化ビニル系モノマーとしては、例えば（メタ）アクリロニトリルおよび置換アクリロニトリルが使用可能である。これらは1種類あるいは組み合わせて使用できる。

【0019】

これらの共重合可能なモノマーの使用量は、ゴム弾性体全体の重量に対して好ましくは50重量%未満、より好ましくは40重量%未満である。

【0020】

また、前記ゴム弾性体を構成する成分として、架橋度を調節するために、多官能性モノマーを含んでも良い。多官能性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、(イソ)シアヌル酸トリアリル、(メタ)アクリル酸アリル、イタコン酸ジアリル、フタル酸ジアリル等を例示できる。これらの使用量はコア部の全重量に対して10%以下、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%以下である。使用量が10重量%を超えると、ゴム粒子コア(A-1)が有する、反応性基を有する有機化合物(B)の硬化物に靱性を付与する能力が低下する傾向がある。

【0021】

また、前記ゴム弾性体を構成するポリマーの分子量や架橋度を調節するために、連鎖移動剤を使用してもよく、炭素数5~20のアルキルメルカプタン等が例示できる。これらの使用量はコア部の全重量に対して5%以下、好ましくは3%以下である。使用量が5重量%を超えると、ゴム粒子コア(A-1)の未架橋成分の量が増加し、エポキシ樹脂組成物の耐熱性、剛性等に悪影響を与える傾向がある。

【0022】

さらに、ゴム粒子コア(A-1)として、前記ゴム弾性体に替えて、またはこれらと併用して、ポリシロキサンゴムを使用することも可能である。ゴム粒子コア(A-1)としてポリシロキサンゴムを使用する場合には、例えばジメチルシリルオキシ、メチルフェニルシリルオキシ、ジフェニルシリルオキシ等の、アルキル或いはアリール2置換シリルオキシ単位から構成されるポリシロキサンゴムが使用可能である。また、このようなポリシロキサンゴムを使用する場合には、必要に応じて、重合時に多官能性のアルコキシシラン化合物を一部併用するか、ビニル反応性基を持ったシラン化合物をラジカル反応させること等により、予め架橋構造を導入しておくことがより好ましい。

【0023】

シェル層(A-2)は、ゴム状重合体粒子(A)が反応性基を有する重合性有機化合物中(H)で安定に一次粒子の状態分散するための、反応性基を有する重合性有機化合物(H)に対する親和性を与える。

【0024】

シェル層(A-2)を構成するポリマーは、ゴム粒子コア(A-1)を構成するポリマーにグラフト重合されており、実質的にコア部(A-1)を構成するポリマーと結合している。シェル層(A-2)を構成するポリマーの好ましくは70wt%、より好ましくは80wt%以上、さらに好ましくは90wt%以上がコア部(A-1)に結合していることが望ましい。

【0025】

シェル層(A-2)は、後述する有機溶媒(B)及び反応性基を有する重合性有機化合物(H)に対して膨潤性、相容性もしくは親和性を有するものが好ましい。また、シェル層(A-2)は、使用時の必要性に応じて、反応性基を有する重合性有機化合物(H)もしくは使用時に配合される硬化剤との反応性を有し、反応性基を有する重合性有機化合物(H)が硬化剤と反応して硬化する条件下において、これらと化学反応し結合を生成できる機能を有するものであっても良い。

【0026】

シェル層(A-2)を構成するポリマーは、(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物より選ばれる1つ以上の成分を共重合して得られる(共)重合体が好ましい。さらに、特にシェル層(A-2)にエポキシ樹脂硬化時の化学反応性を求める場合には、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物またはシアン化ビニル化合物に加えて、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、炭素-炭素2重結合、アミノ基、アミド基等から選ばれる、後述する反応性基を有する重合性有機

化合物(H)あるいはその硬化剤、硬化触媒等との反応性を有する官能基を含有する単量体を1種類以上共重合して得られる共重合体を用いることが好ましい。

【0027】

このような(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。芳香族ビニルとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキル置換スチレン、さらにプロモスチレン、クロロスチレン等のハロゲン置換スチレン類などがあげられる。また、シアン化ビニルとしては、(メタ)アクリロニトリルおよび置換アクリロニトリルが例示される。また、反応性を有する官能基を含有する単量体としては、例えば反応性側鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル類として、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジルなどがあげられる。反応性基を含有するビニルエーテルとして、グリシジルビニルエーテル、アリルビニルエーテルなどがあげられる。不飽和カルボン酸誘導体として例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸などがあげられる。(メタ)アクリルアミド誘導体としては、(メタ)アクリルアミド(N-置換物を含む)などがあげられる。マレイミド誘導体としては、マレイン酸イミド(N-置換物を含む)があげられる。

【0028】

ゴム状重合体粒子(A)の好ましいゴム粒子コア(A-1)/シェル層(A-2)比率(重量比)は、50/50~95/5の範囲であり、より好ましくは60/40~85/15である。(A-1)/(A-2)比率が50/50をはずれてゴム粒子コア(B-1)の比率が低下すると、反応性基を有する重合性有機化合物(H)に対する靱性改良効果が低下する傾向がある。95/5をはずれシェル層(A-2)の比率が低下すると、本製法における取扱い時に凝集をきたし易く操作性に問題が生じるとともに期待する物性が得られない可能性がある。

【0029】

ゴム状重合体(A)の製造に当っては、周知の方法、例えば、乳化重合、懸濁重合、マイクロサスペンション重合などで製造することができる。この中でも特に、乳化重合による製造方法が好適である。水媒体中での乳化(分散)剤としては、水性ラテックスのpHを中性としても乳化安定性が損なわれないものを用いることが好ましい。具体的には、ジオクチルスルホコハク酸やドデシルベンゼンスルホン酸等に代表される様なアルキルまたはアリールスルホン酸、アルキルまたはアリールエーテルスルホン酸、ドデシル硫酸に代表されるようなアルキルまたはアリール硫酸、アルキルまたはアリールエーテル硫酸、アルキルまたはアリール置換リン酸、アルキルまたはアリールエーテル置換リン酸、ドデシルザルコシン酸に代表されるようなN-アルキルまたはアリールザルコシン酸、オレイン酸やステアリン酸等に代表されるようなアルキルまたはアリールカルボン酸、アルキルまたはアリールエーテルカルボン酸等の、各種の酸類のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、アルキルまたはアリール置換ポリエチレングリコール等の非イオン性乳化剤或いは分散剤、ポリビニルアルコール、アルキル置換セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸誘導体等の分散剤が例示される。これらは1種類または適宜組み合わせで使用できる。

。

【0030】

これら乳化(分散)剤は、本発明の好ましい実施形態の趣旨から言えば、ゴム状重合体(A)ラテックスの作成過程において分散安定性に支障を来さない範囲でできる限り少量を使用するか、あるいは、本製法の実施過程において、製造されるエポキシ樹脂組成物の物性に影響を及ぼさない程度の残存量まで、水相(E)に抽出洗浄される性質を有していることが、より好ましい。

【0031】

本発明の製造方法で用いることのできるゴム状重合体粒子(A)の粒子径に特に制限は無く、(A)を水性ラテックスの状態で安定的に得ることができるものであれば問題なく

使用できるが、工業生産性の面からは、平均粒子径が $0.03 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度のものが、製造が容易であるという点でより好ましい。

【0032】

本発明にて用いる水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) としては、ゴム状重合体粒子 (A) の水性ラテックスを有機溶媒 (B) と混合する場合に、ゴム状重合体粒子 (A) が凝固析出することなく混合が達成され、少なくとも1つ以上の有機溶媒 (混合物) であって、好ましくは、 20°C における有機媒体 (B) に対する水の溶解度が $5 \sim 40$ 重量%、更に好ましくは $5 \sim 30$ 重量%である様な有機溶媒 (混合物) である。有機媒体 (B) に対する水の溶解度が 40 重量%を越えると、(A) の水性ラテックスの凝固を生じて円滑な混合操作に支障をきたし易くなる傾向がある。水の溶解度が 5 重量%未満では、(A) の水性ラテックスとの混合性が不十分となり、円滑な混合が困難になり易い傾向がある。

【0033】

水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) の好ましい例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エタノール、(イソ) プロパノール、ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等から選ばれる1種以上の有機溶媒あるいはその混合物であって、水の溶解度が上記の範囲を満たすものが例示される。なかでも、メチルエチルケトンをより好ましくは 50 重量%以上、さらに好ましくは 75 %以上含む有機溶媒或いはその混合物が、特に好ましい。

【0034】

有機溶媒 (B) の量は、ゴム状重合体粒子 (A) の種類、あるいはゴム状重合体粒子 (A) の水性ラテックス中での固形分濃度によっても変化しうる。有機溶媒 (B) の量は、好ましくは、ゴム状重合体粒子 (A) のラテックス 100 重量部に対し $50 \sim 400$ 重量部であり、より好ましくは、 $70 \sim 300$ 重量部である。有機溶媒 (B) の量が 50 重量部未満では、ゴム状重合体粒子 (A) を安定して分散できなくなるほか、粘度が上昇して取り扱いが困難になる傾向がある。 300 重量部を超えると、有機溶媒 (B) の除去に際して量が多く不経済である。

【0035】

ゴム状重合体粒子の水性ラテックスおよび水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) との混合操作に際しては、特別な装置あるいは方法は必要ではなく、良好な混合状態が得られる装置あるいは方法であれば、使用可能である。一般的な装置としては、攪拌翼つきの攪拌槽が挙げられるが、スタティックミキサ (静止混合器) やラインミキサ (配管の一部に攪拌装置を組み込む方式) による連続処理も可能である。

【0036】

次に、得られた混合物 (C) を水 (D) と接触させる。この操作により、混合物 (C) から、ゴム重合体粒子 (A) を含む有機溶媒 (B) の一部および、ゴム重合体粒子 (A) の水性ラテックス由来の水分および水溶性成分が、水相 (E) に排除され、ゴム重合体粒子 (A) を高濃度で有機溶媒 (B) 中に含有するの凝集体 (F) を生成させる。

【0037】

この凝集体生成操作は、部分的な未凝集体の発生防止の観点から、攪拌下あるいは攪拌と同等の流動性を付与させることができる流動条件下で実施することが望ましい。例えば、攪拌機を備えた攪拌槽での回分操作あるいは連続操作により実施することができる。

【0038】

添加する水 (D) の量は、ゴム状重合体粒子 (A) の種類、ゴム状重合体粒子 (A) の水性ラテックス中での固形分濃度、有機溶媒 (B) の種類や量によっても変化しうる。添加する水 (D) の量は、好ましくは、水性ラテックスと混合させる際に使用した有機溶媒 (B) 100 重量部に対し、 $40 \sim 350$ 重量部であり、より好ましくは、 $60 \sim 250$

重量部である。水 (D) の添加量が 40 重量部未満では、ゴム状重合体粒子 (A) の凝集体 (F) が生成しにくくなり、350 重量部を超えると、生成した凝集体 (F) 中の有機溶媒 (B) の濃度が低くなり、後工程である有機溶媒 (B) への分散させるのに要する時間が長期化するなど分散性が低下する傾向がある。

【0039】

水 (D) の添加方法は、例えば、連続的に添加する方法、一括して添加する方法等が適用できる。

【0040】

本発明の凝集操作および生成した凝集体は、以下のような特徴を有するものである。

(a) 電解質や酸などの凝固剤添加や加熱操作による凝集操作では、ゴム状重合体粒子 (A) のラテックス由来の乳化剤や電解質の大部分が凝集体表面に吸着される、あるいは凝集体内部に包含されている場合が多く、凝集後の水洗操作でも除去することは困難である。これに対し、本発明では、有機溶媒 (B) との混合から凝集までの操作を通じ、ゴム状重合体粒子 (A) 由来の乳化剤や電解質は、凝集体 (F) より遊離した後、水相 (E) に移行するため容易に除去することができる。

(b) 電解質や酸などの凝固剤添加や加熱操作で生成した凝集体は、機械的剪断でもゴム状重合体粒子 (A) を 1 次粒子として分散させることが困難なほど強固な凝集体である。これに対し、本発明で得られた凝集体 (F) においては、その後有機溶媒 (B) と攪拌下に混合させることにより、その大部分がゴム状重合体の 1 次粒子として再び分散される。すなわち、本発明で得られる凝集体 (F) は、粒子の合一分散に関して有機溶媒 (B) 中において可逆性を有する。本発明では、これを緩凝集体という。

【0041】

ここで、(b) の理由は十分に解明できていないが、本発明の製造方法においては、ゴム状重合体粒子 (A) が、有機溶媒 (B) 中に粒子分散している状態から、水 (C) の添加に伴い、有機溶媒 (B) 成分の水相 (E) への溶出によるポリマーの濃縮過程を経て、有機溶媒を含有した穏やかな凝集状態にまで可逆的に変化した結果、凝集体 (F) が生成するものであり、このため有機溶媒 (B) の再添加によって容易に (A) の粒子分散が再現できるものと考えている。

【0042】

したがって、生成した凝集体 (F) と有機溶媒 (B) を含む水相 (E) とを分離することにより、ゴム状重合体粒子 (A) 由来の乳化剤や電解質は、凝集体 (F) に同伴する有機溶媒 (B) に含まれる水分を除き、その大部分が水相 (E) とともにゴム状重合体粒子 (A) から分離除去される。

【0043】

凝集体 (F) および水相 (E) との分離性は良好であり、濾紙、濾布や比較的開き目の粗い金属製スクリーンを使った濾過操作など一般的な濾過装置を用いて実施することができる。必要により、さらに凝集体 (F) に同伴する水分に残存する乳化剤や電解質などの不純物を除去する場合には、有機溶媒 (B) を含んだ水を添加し、凝集体 (F) と水相 (E) とを分離するという操作を繰り返すことが好ましい。ただし、ゴム状重合体 (A) を乾燥粉体として得たい場合には、最後に有機溶媒 (B) を含まない水で洗浄するのが好ましい。なぜなら有機溶媒 (B) 多量に含むと乾燥途中で粒子同志が合一しやすいためである。

【0044】

さらに、凝集体 (F) を脱水し乾燥することにより、不純物の極めて少ないゴム状重合体粒子を得ることができる。

【0045】

一方、有機溶媒 (B) あるいは反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム重合体粒子 (A) を分散した樹脂組成物を製造する場合、前記の凝集および分離操作を経て得られた凝集体 (F) に含まれる有機溶媒 (B) の比率は、凝集体 (F) 全体の重量に対して 30 重量%以上であることが好ましく、35 重量%以上であることがより好ましく、引き

続き実施する有機溶媒 (B) への分散を良好に実施することが可能となる。有機溶媒 (B) の比率が凝集体 (F) 全体の重量に対して30重量%未満では、次工程である有機溶媒 (B) への分散させるのに要する時間が長期化したり、不可逆な凝集体が残存しやすくなるなどの不都合が生じ、ゴム状重合体 (A) の重合性有機化合物 (H) 中での分散性が著しく低下する傾向がある。

【0046】

以上の一連の操作で分離除去した水相 (E) 中に含まれるゴム状重合体粒子 (A) の量は10wt%以下であり、好ましくは5wt%以下、更に好ましくは2wt%以下であり、実質的に (A) が含まれないことが最も好ましい。

【0047】

次いで、得られた凝集体 (F) を有機溶媒 (B) に再び混合させる。この操作により、凝集体 (F) 中のゴム状重合体粒子 (A) が有機溶媒 (B) 中にゴム状重合体粒子 (A) の1次粒子として分散された分散体 (G) が得られる。

【0048】

再度添加する有機溶媒 (B) の量は、ゴム状重合体粒子 (A) の種類、(A) の水性ラテックス中の固形分濃度、有機溶媒 (B) の種類や量によっても変化しうる。再度添加する有機溶媒 (B) の量は、好ましくはゴム状重合体 (A) のラテックス100重量部に對し、好ましくは40～400重量部であり、より好ましくは60～300重量部である。再度添加する有機溶媒 (B) の量が40重量部未満では、有機溶媒 (B) 中にゴム状重合体粒子 (A) が均一に分散しにくくなり、ゴム状重合体粒子 (A) の凝集体 (F) の塊が残ったり、粘度が上昇して取り扱いにくくなる傾向がある。400重量部を超えると、最終的な揮発分の蒸発留去に際して多量のエネルギーおよび大規模な装置を必要として不経済である。

【0049】

凝集体 (F) と有機溶媒 (B) の混合操作は、一般的な攪拌混合機能をもった装置で実施することができる。

【0050】

次に、このようにして得られたゴム状重合体粒子 (A) を分散させた分散体 (G) に反応性基を有する重合性有機化合物 (H) を混合した後、揮発分を蒸発留去する。この操作により、反応性基を有する重合性有機化合物 (H) 中にゴム状重合体粒子 (A) が均一に分散し、かつ重合体由来の乳化剤や電解質のほとんどない樹脂組成物を得ることができる。

【0051】

本発明で用いる反応性基を有する重合性有機化合物 (H) としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂等の熱硬化性樹脂、芳香族ビニル化合物、(メタ) アクリル酸誘導体、シアン化ビニル化合物、マレイミド化合物等のラジカル重合性単量体、ジメチルテレフタレート、アルキレングリコール等の芳香族ポリエステル原料等が挙げられる。なかでも、通常このようなゴム重合体粒子を配合することが比較的困難である、エポキシ樹脂を代表とする熱硬化性樹脂に対して、本発明の方法は特に好適に用いることができる。

【0052】

本発明で用いるエポキシ樹脂は、エポキシ基を有するプレポリマーである。本発明に用いるエポキシ樹脂は、ポリエポキシドとも言われるエポキシ樹脂である。例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂、3あるいは4官能のエポキシ樹脂、さらには、高分子量化したエポキシ樹脂 (例えば、ビスフェノールAで高分子量化したビスフェノールAのジグリシジルエーテルなど)、または、不飽和モノエポキシド (例えば、グリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル) を重合して得られるホモポリマーもしくはコポリマーである。

【0053】

本発明に用いるポリエポキシドには、多価アルコール及び多価フェノールのグリシジル

エーテル、ポリグリシジルアミン、ポリグリシジルアミド、ポリグリシジリミド、ポリグリシジルヒダントイン、ポリグリシジルチオエーテル、エポキシ化脂肪酸またはエポキシ化乾性油、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化不飽和ポリエステル、およびそれらの混合物を含む。多価フェノールより合成される多くのポリエポキシドは、例えば米国特許第4,431,782号に開示されている。ポリエポキシドは一価、二価、三価のフェノールより合成され、ノボラック樹脂も含む。ポリエポキシドにはエポキシ化シクロオレフィンの他、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルの重合体および共重合体によるポリエポキシドを含む。適切なポリエポキシドの例としては更に、米国特許第3,804,735号、同第3,892,819号、同第3,948,698号、同第4,014,771号、及び、“エポキシ樹脂ハンドブック”(日刊工業新聞社、昭和62年)に開示されているものが挙げられる。

【0054】

本発明で用いるポリエポキシドは前述のようなものであるが、一般的にはエポキシ等量(Epoxy Equivalent Weight)として、80~2000を有するものが挙げられる。これらのポリエポキシドは周知の方法で得ることができるが、通常よく用いられる方法として、例えば、多価アルコールもしくは多価フェノールなどに対して過剰量のエピハロヒドリンを塩基存在下で反応させることで得られる。

【0055】

本発明で用いるポリエポキシドには、反応性希釈剤としてモノエポキシド、例えば、脂肪族グリシジルエーテル、例えばブチルグリシジルエーテル、あるいはフェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテルを含んでいても良い。一般的に知られているように、モノエポキシドはポリエポキシド配合物の化学量論に影響を及ぼすが、この調整は硬化剤の量、あるいはその他周知の方法で行われる。

【0056】

本発明で用いるエポキシ樹脂成分には、上記エポキシ基含有化合物の硬化剤および/または硬化促進剤を含有することも可能であるが、本製造方法の条件下で実質的にエポキシ樹脂と意図しない硬化反応を起こさないことが望まれる。かかる硬化剤および/または硬化促進剤としては、前述のエポキシ樹脂ハンドブックに記載のもので本段落で述べた要件を満たすもののみが使用可能である。

【0057】

なお、有機溶媒(B)などの揮発分の留去方法としては、公知の方法が適用できる。例えば槽内に該混合物を仕込み加熱減圧留去する方法、槽内で乾燥ガスと該混合物を向流接触させる方法、薄膜式蒸発機を用いるような連続式の方法、脱揮機構を備えた押出機あるいは連続式攪拌槽を用いる方法などが挙げられる。揮発分を除去する際の温度や所要時間等の条件は、樹脂品質を損なわない範囲で適宜選択することができる。また、該組成物に残存する揮発分の量は該組成物の使用目的に応じ、問題のない範囲で適宜選択できる。

【0058】

本発明の製造方法により、エポキシ樹脂(H)成分中にゴム状重合体粒子(A)が均一に分散され、更に不純物が少ないエポキシ樹脂組成物を簡便かつ効率的に製造することができる。得られたエポキシ樹脂組成物は、構造材料、接着剤、半導体封止剤や電子回路基板等の電子材料などの、エポキシ樹脂が通常使用される各種の用途に対して、例えば使用するエポキシ樹脂の一部あるいは全部を本発明の組成物とすることによりで、幅広く利用が可能であり、硬化物中のゴム状重合体粒子(A)の分散状態が非常に安定で、かつ不純物の少ない硬化成型物を得ることができる。

【実施例】

【0059】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0060】

なお、以下において、不純物の残存量は、乳化剤量(アニオン系界面活性剤)、全イオ

ンを指標として分析した。また、エポキシ樹脂成分中のゴム状重合体粒子の分散状態、すなわち凝集の有無は、得られたエポキシ組成物より作製した硬化物より超薄切片を作成した後、透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察し判断した。

【0061】

実施例に先立ち、本発明で用いた分析測定方法について以下に説明する。

[1] 残存乳化剤量

残存乳化剤量は、エポキシ樹脂 (H) と混合する前の分散体 (G) 中に残存する乳化剤量を下記の分析方法により測定し、ゴム状重合体粒子 (A) の重合に使用された乳化剤全量を 100 重量%とした際の割合 (重量%) として数値化し、指標とした。

[1-1] サンプル前処理

下記の実施例に記載の方法においてエポキシ樹脂 (H) と混合する前のゴム状重合体粒子 (A) が分散した分散体 (G) を 5 ml 分取し、乾固後、ビーカー内にエタノール 50 ml とともに投入し、10 分間攪拌した後、上澄み液をメチレンブルー法による分析試料とした。

[1-2] メチレンブルー法

分液ロートに水 30 ml、アルカリ性ホウ酸ナトリウム溶液 10 ml、メチレンブルー溶液 (0.025% 水溶液) 5 ml を投入した。クロロホルム 20 ml を加え、3~5 分間振とうし、クロロホルム層を分離除去した。クロロホルムの添加および除去の操作をクロロホルム層の着色がなくなるまで繰り返した。次に、希硫酸 (2.9% 水溶液) 3 ml とクロロホルム 20 ml と [1-1] で調製した試料 2 ml を加え、3~5 分間振とう後、クロロホルム層を分光光度計 ((株) 島津製作所製、分光光度計 UV-2200) を用い、波長 650 nm の吸収において、エポキシ樹脂 (A) を混合する前の分散体 (G) 中の残存乳化剤量を測定した。なお、アルカリ性ホウ酸ナトリウム溶液は、四ホウ酸ナトリウム十水和物 1.9% 水溶液 500 ml に 0.4% 水酸化ナトリウム溶液 500 ml を混合し、作製した。

【0062】

[2] 残存電解質 (全イオン)

[1-1] サンプル前処理と同様にして得た上澄み液を、電気伝導度測定用試料とし、電気伝導度計 (京都電子工業 (株) 製、GM-117) を用い測定した。ゴム状重合体粒子 (A) のラテックスに由来するイオン量の全量 (ゴム状重合体粒子 (A) を乾固したものでの測定値) に対する、一連の操作により除去されたイオン量の割合を、全イオン除去率として算出した。

【0063】

[3] 凝集体 (F) 中の有機溶媒の比率

凝集体 (F) 中の有機溶媒の比率は、実施例および比較例の方法により得られた凝集体 (F) の固形分濃度 SC および含水率 WC を下記の方法により測定し、次式により算出した。

凝集体 (F) 中の有機溶媒の比率 = $100 - (SC + WC)$

[3-1] 凝集体 (F) の固形分濃度 SC の測定

凝集体 (F) を所定量分取し、熱風乾燥機内にて乾燥し、乾燥前後の重量変化から、凝集体 (F) の固形分濃度 SC を算出した。

[3-2] 凝集体 (F) の含水率 WC の測定

凝集体 (F) を所定量分取し、可溶性溶媒に分散させた後、カールフィッシャー法により、凝集体 (F) 中の水分量を測定し、凝集体 (F) 全体に対する含水率 WC を算出した。

【0064】

[4] 水相中に含まれるゴム状重合体粒子 (A) 成分の定量

実施例および比較例で記載の方法により排出された水相の一部を取り、120℃にて十分乾燥させて得られる残渣を、これを水相中に含まれるゴム状重合体粒子 (B) 成分量とした。

【0065】

[5] エポキシ樹脂組成物中の揮発成分

実施例および比較例においては、エポキシ樹脂組成物を得るために、下記に定義する揮発成分が5000ppmに達するまで減圧留去を継続する。エポキシ樹脂組成物約3gを精秤後、熱風乾燥機内にて設定温度170℃で20分間加熱し、加熱前後の重量を測定し、揮発による重量減少分の比率を揮発成分(ppm)として算出した。

【0066】

[6] ゴム状重合体粒子の分散状態

[6-1] エポキシ樹脂硬化物の作成

100mlビーカーに、実施例および比較例で得られたエポキシ樹脂組成物51.9gおよびジアミノジフェニルスルホン(東京化成社製)13.1gを投入し、攪拌下に混合した。この混合物を真空乾燥機内に静置し、まず窒素雰囲気下に130℃に加熱した後、減圧下に10分間揮発成分を脱泡除去した。この混合物を100mm×150mm×3mm寸法の金型に注入後、180℃で2時間加熱してから更に220℃で2時間加熱して硬化させ、硬化成型物を得た。

[6-2] 透過型電子顕微鏡によるゴム状重合体粒子の分散状態の観察

得られた成型物の一部を切り出し、酸化オスミウムでゴム状重合体粒子を染色処理した後、薄片を切り出し、透過型電子顕微鏡(日本電子製、JEM-1200EX型)を用いて倍率10000倍にて観察してエポキシ樹脂硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を判定した。

【0067】

(製造例1) ゴム状重合体粒子(A)ラテックスの製造

100L耐圧重合機中に、水200部、リン酸三カリウム0.03部、リン酸二水素カリウム0.25部、エチレンジアミン4酢酸0.002部、硫酸第一鉄0.001部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部を投入し、攪拌しつつ十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、ブタジエン75部およびスチレン25部を系中に投入し、45℃に昇温した。パラメンタンハイドロパーオキサイド0.015部、続いてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.04部を投入し重合を開始した。重合開始から4時間目に、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.01部、エチレンジアミン4酢酸0.0015部および硫酸第一鉄0.001部を投入した。重合10時間目に減圧下残存モノマーを脱揮除去し、重合を終了した。重合転化率は98%、得られたスチレン-ブタジエンゴムラテックスの平均粒径は0.1μmであった。

3Lガラス容器に、前記ゴムラテックス1300g(スチレン・ブタジエンゴム粒子420gを含み、乳化剤としてゴムの固形分に対して1.5wt%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む。)および純水440gを仕込み、窒素置換を行いながら70℃で攪拌した。アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1.2gを加えた後、スチレン54g、メタクリル酸メチル72g、アクリロニトリル36g、メタクリル酸グリシジル18gの混合物を3時間かけて連続的に添加しグラフト重合した。添加終了後、更に2時間攪拌して反応を終了させ、ゴム状重合体粒子(A)のラテックスを得た。重合転化率は99.5%であった。得られたラテックスはそのまま使用した。

【0068】

(実施例1)

攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼径75mmの4枚平パドル翼を軸方向に3段設置した攪拌機)にメチルエチルケトン(20℃での水の溶解度、10重量%)126gを入れ、500rpmの攪拌下に製造例1で得られたゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス126gを投入した。均一に混合後、500rpmの攪拌下に水200gを80g/分の供給速度で添加した。供給終了後、速やかに攪拌を停止したところ、浮上性の凝集体(F)および有機溶媒を一部含む水相からなるスラリー液を得た。次に、一部の水相を含む凝集体(F)を残し、水相を槽下部の払い出し口より348g排出させた。一部の水相を含む凝集体(F)は104gであり、その有機溶媒の比率は、凝集体全体の重量に対して39重量パーセントであった。凝集体(F)は浮上性を有しており、凝集体は粒径分布

をもつ粒子であり、一部をサンプリングして画像解析したところ、その数平均粒径は約5 mmであった。また、排出された水相中のゴム状重合体(A)成分の濃度は0.23重量パーセントであった。得られた凝集体(F)を吸引瓶つきフィルタで濾過脱水し、箱型乾燥機を用いて窒素雰囲気中で40℃にて12時間乾燥してゴム状重合体粒子を得た。得られた凝集体の一部をサンプリングして、メチルエチルケトンを加えて、分散ドープを作成して、残存する乳化剤および電解質を測定した結果、除去率はそれぞれ95%、90%であった。

【0069】

(実施例2)

実施例1で得られた凝集体94 gにメチルエチルケトン136 gを加え、毎分500回転の攪拌条件で30分混合し、ゴム状重合体粒子を均一に分散した分散体を得た。この分散体をジャケットおよび攪拌機付き1 L槽(内径100 mm、翼型90 mmのアンカー翼を設置した攪拌機)に移し、エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、エピコート828)92 gを加えて均一混合後、ジャケット温度(温水)を60℃に設定し、真空ポンプ(油回転式真空ポンプ、佐藤真空(株)製TSW-150)を用い、揮発成分が減圧下に所定の濃度(5000 ppm)に達するまで留去を継続し、ゴム状重合体粒子を含んだ透明度のあるエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は、5時間20分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察の結果、凝集なく均一に分散されていた。

【0070】

(実施例3)

攪拌機付き1 L槽(内径100 mm、翼径56 mmの三方後退翼を設置した攪拌機)にメチルエチルケトン144 gを入れ、400 rpmの攪拌下に製造例1で得られたゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス144 gを投入し、均一に混合した。攪拌を停止した状態で、水207 gを槽下部の払い出し口より静かに導入した後、400 rpmの攪拌下に2分間攪拌した。攪拌終了後、浮上性を有する凝集体と有機溶媒を含む水相からなるスラリー液を得た。次に、一部の水相を含む凝集体を残し、水相を槽下部の払い出し口より373 g排出させた。一部の水相を含む凝集体は122 gであり、その有機溶媒の比率は、凝集体全体の重量に対して45重量パーセントであった。凝集体の数平均粒径は約5 mmであった。また、排出された水相中のゴム状重合体(A)成分の濃度は0.28重量パーセントであった。以下、実施例1と同様の操作により、重合体粒子を得た。得られた凝集体の一部をサンプリングして、メチルエチルケトンを加えて、分散ドープを作成して、残存する乳化剤および電解質を測定した結果、除去率はそれぞれ92%、85%であった。

【0071】

(実施例4)

実施例3で得られた凝集体にメチルエチルケトン173 gを加え、毎分400回転の攪拌条件で30分混合し、ゴム状重合体粒子を均一に分散した分散体を得た。この分散体をジャケットおよび攪拌機付き1 L槽(内径100 mm、翼型90 mmのアンカー翼を設置した攪拌機)に移し、エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、エピコート828)11(6 gを加えて均一混合後、ジャケット温度(温水)を60℃に設定し、真空ポンプを用い揮発成分を減圧下に所定の濃度(5000 ppm)まで留去を継続し、ゴム状重合体粒子を含んだ透明度のあるエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は、5時間20分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察の結果、凝集なく均一に分散されていた。

【0072】

(比較例1) 凝固剤添加による凝集粒子の不純物残存量

攪拌機付き1 L槽(内径100 mm、翼径75 mmの4枚平パドル翼を軸方向に3段設置した攪拌機)に製造例1のゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス500 gを入れ、400 rpmの攪拌下に凝固剤として35重量%塩化カルシウムCaCl₂水溶液13 g

を投入し凝集物を生成させた。この凝集体を吸引瓶付きフィルタでろ過脱水した。洗浄後、箱型乾燥機を用いて40℃にて12時間乾燥してゴム状重合体粒子を得た。洗浄後の凝集体を別途10gサンプリングして、ホモミキサを用いメチルエチルケトン100gと混合させてみると、ゴム状重合体粒子(A)はメチルエチルケトンに完全に分散せず、凝集粒子の形状を有したまま残った。したがって、サンプルの前処理として、洗浄後の凝集体を10gサンプリングして、メタノールと混合し、不純物を抽出し、50mlとした。これを用いて残存する乳化剤及び電解質を測定した結果、除去率はそれぞれ22%および15%であった。

【0073】

(比較例2) 凝固剤添加による凝集粒子の樹脂組成物中への分散性

比較例1で得られた乾燥後のゴム状重合体(A)50gをジャケットおよび攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼型90mmのアンカー翼を設置した攪拌機)に移し、エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、エピコート828)135gを加えて均一混合後、ジャケット温度(温水)を60℃に設定し、真空ポンプを用い揮発成分が減圧下に所定の濃度(5000ppm)まで留去を継続し、ゴム状重合体粒子を含んだ透明度のあるエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は、5時間20分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察の結果、ゴム状重合体粒子が硬化物全体で凝集していることが確認された。

【0074】

(比較例3) ラテックスを直接混合した場合での樹脂組成物中の重合体粒子の分散性

ジャケットおよび攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼型90mmのアンカー翼を設置した攪拌機)に、製造例1のゴム状重合体(A)の水性ラテックス150gを入れ、エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、エピコート828)121gを加えて均一混合後、ジャケット温度(温水)を60℃に設定し、真空ポンプを用い揮発成分を減圧下に所定の濃度(5000ppm)まで留去を継続し、ゴム状重合体粒子を含んだエポキシ樹脂組成物を得た。残存する水分が多いために揮発分留去に11時間40分を要した。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察の結果、ゴム状重合体粒子が硬化物全体で凝集していることが確認された。

【0075】

(比較例4) 有機溶媒を使用したラテックス中の不純物除去

攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼径75mmの4枚平パドル翼を軸方向に3段設置した攪拌機)にメチルエチルケトン500gを入れ、100rpmの攪拌下に製造例1で得られたゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス126gを投入した。均一混合後、16時間静置し、上相(水を含むメチルエチルケトン相)590gと下相(水相)36gの2相分離状態の混合液が得られた。上相をサンプリングして残存する硫化剤および電解質を測定した結果、除去率はそれぞれ18%および14%であった。

【0076】


(比較例5) 有機溶媒を使用した場合での樹脂組成物中の重合体粒子の分散性

比較例4で得られた有機相(上相、エチルエチルケトン相)590gをジャケットおよび攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼型90mmのアンカー翼を設置した攪拌機)に移し、エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、エピコート828)97gを加えて均一混合後、ジャケット温度(温水)を60℃に設定し、真空ポンプを用い揮発成分が減圧下に所定の濃度(5000ppm)まで留去を継続し、ゴム状重合体粒子を含んだ透明度のあるエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は、8時間50分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察の結果、ゴム状重合体粒子が硬化物の一部で凝集していることが確認された。

【0077】

(比較例6) 有機溶媒および電解質を使用したラテックス中の不純物除去

25℃に保たれた攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼径75mmの4枚平パドル翼を軸方向に3段設置した攪拌機)にメチルエチルケトン340gを導入し、攪拌しながら



ら、製造例 1 のゴム状重合体粒子 (A) の水性ラテックス 252 g を投入した。均一混合後、水 126 g を投入し、攪拌しながら、5 % 硫酸ナトリウム水溶液 30 g を添加し、有機相と水相を分離した後、水相を排出した。得られた水相をサンプリングして残存する硫化剤および電解質を測定した結果、除去率はそれぞれ 60 % および 35 % であった。

また、この有機相をエポキシ樹脂 204 g と混合した後、真空ポンプを用い揮発成分が減圧下に所定濃度 5000 ppm まで留去させ、ゴム状重合体粒子を含んだエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は 9 時間 10 分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察の結果、凝集なく均一に分散されていた。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ゴム状重合体粒子の水性ラテックスから不純物の除去されたゴム状重合体粒子を含む凝集物、乾燥粉末または分散体を効率的に製造する方法、また、この分散体を用い、ゴム状重合体粒子の分散状態が良好であり、かつ不純物の含有量の低い樹脂組成物を、簡便かつ効率的に製造する手段を提供する。

【解決手段】 ゴム状重合体粒子の水性ラテックスを、水に対し部分溶解性を示す有機溶媒と混合して得られる混合物に対し、水を接触させて、ゴム重合体粒子の凝集体を生成させ、さらに凝集体と水相の混合物より水相を分離、乾燥することにより、不純物の少ない凝集体または乾燥粒子を得る。また、該凝集体に有機溶媒を添加し得られたゴム重合体粒子が分散した分散体を、エポキシ樹脂などの反応性基を有する重合性有機化合物と混合し、揮発成分を留去することにより、ゴム状重合体粒子が良好に分散し、かつ不純物の少ない樹脂組成物を得る。

【選択図】 なし

特願 2003-326711

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏名

鐘淵化学工業株式会社

2. 変更年月日

2004年 9月 1日

[変更理由]

名称変更

住所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏名

株式会社カネカ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.